

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034248

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

C07C 39/17  
// C08G 59/06

(21)Application number : 10-200736

(71)Applicant : HONSHU CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1998

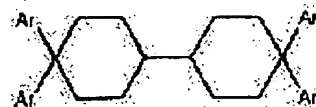
(72)Inventor : KAWASAKI SHINSAKU  
KAWAHARA MIKIO  
EGAWA KENJI

## (54) NEW 4-NUCLIDE POLYPHENOL COMPOUND

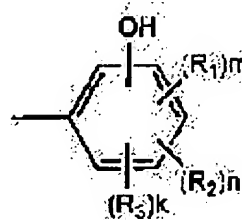
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new-4-nuclide polyphenol compound giving a hardened material having high lipophilic property, a small free volume and excellent in water resistance, and useful as the raw material, etc., of an epoxy resin.

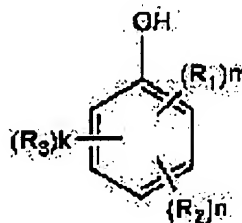
SOLUTION: This compound is expressed by formula I [Ar is a group of formula II {R<sub>1</sub> is a 1-4C alkyl; R<sub>2</sub> is a 5-6C cycloalkyl; R<sub>3</sub> is phenyl; (m) is 0-3; (n) and (k) are each 0-2; (m+n+k)≤3}], e.g. 4,4,4',4'-tetra(4-hydroxyphenyl) bicyclohexyl. The compound of formula I is obtained by reacting 4,4'-bicyclohexanone with a phenol compound of formula III in a solvent such as a methanol in the presence of an acid catalyst such as hydrochloric acid.



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J-P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-34248  
(P2000-34248A)

(43) 公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 7 C 39/17		C 0 7 C 39/17	4 H 0 0 6
// C 0 8 G 59/06		C 0 8 G 59/06	4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平10-200736  
(22) 出願日 平成10年7月15日(1998.7.15)

(71) 出願人 000243272  
本州化学工業株式会社  
東京都中央区京橋1丁目1番1号  
(72) 発明者 川崎 進作  
和歌山市小瀬賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 河原 已紀夫  
和歌山市小瀬賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社総合研究所内  
(74) 代理人 100079120  
弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

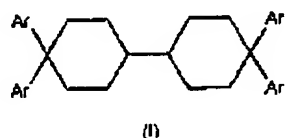
(54) 【発明の名称】 新規な4核体ポリフェノール化合物

(57) 【要約】

【課題】 親油性の高いビシクロヘキシル骨格を有する新規な4核(芳香核)体ポリフェノール化合物を提供することにある。

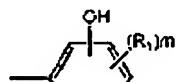
【解決手段】 本発明によれば、一般式(Ⅰ)

【化1】



(式中、Arは一般式(II))

【化2】



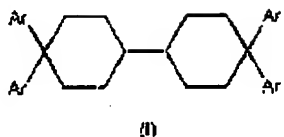
は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、R<sub>1</sub>はフェニル基を示し、mは0～3の整数を示し、n及びkはそれぞれ、0～2の整数を示し、m+n+k≤3である。)で表わされるアリール基を示す。)で表わされる4核体ポリフェノール化合物が提供される。

1

【特許請求の範囲】

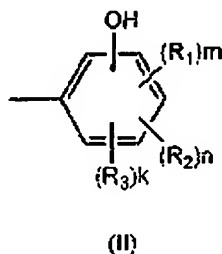
【請求項1】一般式（I）

【化1】



（式中、Arは一般式（II）

【化2】



（式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、R<sub>3</sub>はフェニル基を示し、mは0～3の整数を示し、n及びkはそれぞれ、0～2の整数を示し、m+n+k≤3である。）で表わされるアリール基を示す。）で表わされる4核体ポリフェノール化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、親油性の高いビスシクロヘキシル骨格を有する新規な4核（芳香核）体ポリフェノール化合物に関する。

【0002】このような多核体ポリフェノール化合物は、半導体用フォトリソスト等の感光性材料の基材、集積回路の封止材料等に用いられるエポキシ樹脂の原料や硬化剤、感熱記録材料記録に用いられる顕色剤や退色防止剤、このほか、殺菌剤、防菌防カビ剤等の添加剤としても有用である。

【0003】

【従来の技術】2,2-ジシクロヘキシルプロパン骨格を有する4核体ポリフェノール化合物は、例えば、特開平5-297583号公報に記載されているように、既に、ポジ型フォトリソスト基材として有用であることが知られている。

【0004】しかし、一般に、多核体フェノール化合物は、エポキシ樹脂と親和性を有し、しかも、そのフェノール性水酸基は、エポキシ樹脂のグリシジル基と反応性を有するために、多核体フェノール化合物は、上記用途

(2)

特開2000-34248

2

骨格を有する4核体ポリフェノール化合物と比べて、2つのシクロヘキサン環の間にプロピレン基をもたず、それ故に、その分だけ、自由体積が小さく、水のような小さい分子の侵入を受け入れず、かくして、耐水性にすぐれる硬化物を与える多核体ポリフェノール化合物を得るべく、鋭意研究した結果、ビスシクロヘキシル骨格を有する新規な4核（芳香核）体ポリフェノール化合物を得て、本発明に至ったものである。

【0006】

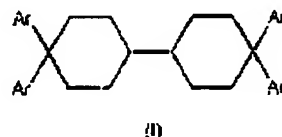
10 【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、親油性の高いビスシクロヘキシル骨格を有する新規な4核（芳香核）体ポリフェノール化合物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一般式（I）

【0008】

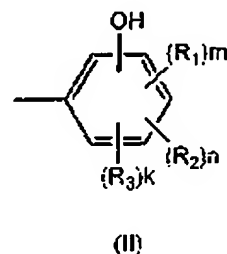
【化3】



【0009】（式中、Arは一般式（II）

【0010】

【化4】



【0011】（式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、R<sub>3</sub>はフェニル基を示し、mは0～3の整数を示し、n及びkはそれぞれ、0～2の整数を示し、m+n+k≤3である。）で表わされるアリール基を示す。）で表わされる新規な4核体ポリフェノール化合物が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明による4核体ポリフェノール化合物は、上記一般式（I）で表わされ、上記一般式（II）で表わされるアリール基において、R<sub>1</sub>は炭素数

(3)

特開2000-34248

3

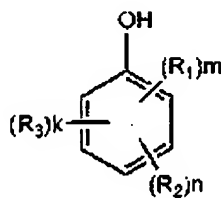
ましくは、シクロヘキシル基である。R<sub>1</sub>はフェニル基を示す。mは0～3の整数を示し、n及びkはそれぞれ、0～2の整数を示し、m+n+k≤3である。また、上記一般式(II)で表わされるアリール基は、アルキル置換-4-ヒドロキシフェニル基であることが好ましい。

【0013】従って、本発明による好ましい4核体ポリフェノール化合物の具体例として、例えば、(1)4,4,4',4'-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)ビスシクロヘキシル、(2)4,4,4',4'-テトラ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスシクロヘキシル、(3)4,4,4',4'-テトラ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスシクロヘキシル、(4)4,4,4',4'-テトラ(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)ビスシクロヘキシル、(5)4,4,4',4'-テトラ(2-メチル-5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)ビスシクロヘキシル、(6)4,4,4',4'-テトラ(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)ビスシクロヘキシル等を挙げることができるが、しかし、これらに限定されるものではない。

【0014】このような本発明による4核体ポリフェノール化合物は、必要に応じて、反応溶剤中、酸触媒の存在下に、4,4'-ビスシクロヘキサノンに一般式(III)

【0015】

【化5】



(III)

【0016】(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、R<sub>3</sub>はフェニル基を示し、mは0～3の整数を示し、n及びkはそれぞれ、0～2の整数を示し、m+n+k≤3である。)で表わされるフェノール化合物を反応させることによって得ることができる。このフェノール化合物において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は前述したとおりである。

【0017】従って、本発明による4核体ポリフェノール化合物の製造において、上記一般式(III)で表わされるフェノール類の具体例として、例えば、フェノール、o-、m-又はp-クレゾール、2,3-、2,4-、2,5-

4

フェニルフェノール等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、フェノール、o-クレゾール、2,5-又は2,6-キシレノールが好ましく用いられる。

【0018】上記フェノール類と4,4'-ビスシクロヘキサノンとの反応において、フェノール類は、4,4'-ビスシクロヘキサノン1モル部に対して、通常、4～20モル部の範囲で用いられる。

【0019】上記フェノール類と4,4'-ビスシクロヘキサノンとの反応において、反応溶剤は用いてもよく、また、用いなくてもよい。反応溶剤を用いる場合、例えば、脂肪族アルコール、芳香族炭化水素又はこれらの混合溶剤が用いられる。アルコールとしては、用いる反応原料、得られる生成物の溶解度、反応条件、反応の経済性等を考慮して、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール等を挙げることができる。また、芳香族炭化水素溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン等を挙げることができる。

【0020】このような溶剤は、通常、用いる4,4'-ビスシクロヘキサノン100重量部に対して、100～500重量部の範囲で用いられるが、これに限定されるものではない。

【0021】本発明において、上記酸触媒としては、乾燥塩化水素ガスが好ましく用いられるが、しかし、これに限定されるものではなく、例えば、塩酸、硫酸、無水硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、シュウ酸、ギ酸、リン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等も用いられる。このような酸触媒は、例えば、乾燥塩化水素ガスの場合は、好ましくは、反応系内を飽和させる量にて用いられる。更に、本発明によれば、反応を促進するために、メルカプタン等(例えば、オクチルメルカプタン)の助触媒を用いることができる。

【0022】反応は、通常、20℃から80℃、好ましくは、20～50℃にて、反応器中の反応混合物に乾燥塩化水素ガスを吹き込みながら、攪拌下、2～48時間程度、通常、6～24時間程度行なえばよい。本発明においては、反応によって生成する4核体ポリフェノール化合物は、反応中に、反応液中に析出する場合がある。

【0023】そこで、反応中に結晶が析出した場合は、反応終了後、反応器に窒素ガスを吹き込んで、塩化水素ガスを除いた後、結晶を濾過し、乾燥することによって、粗製品を得ることができる。必要に応じて、この粗製品を芳香族炭化水素、脂肪族ケトン、脂肪族アルコー

(4)

特開2000-34248

5

6

の析出がないときは、反応終了後、得られた反応混合物にアルカリを加えて、酸触媒を中和した後、水層を分離除去し、必要に応じて、得られた有機層を常圧又は減圧下に蒸留した後、これに上記晶析溶剤を適宜に選択して加え、粗結晶を析出させ、次いで、この粗結晶を濾取し、これを適宜に選択した上記晶析溶剤から晶析させることによって、目的とする4核体ポリフェノール化合物の高純度品を容易に得ることができる。

【0025】本発明において、上記晶析溶剤は、具体的には、晶析条件、精製効果、経済性等を考慮して、適宜に選択される。芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン等を挙げることができ、また、脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール等、脂肪族ケトンとしては、例えば、アセトン、イソプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン等、環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を挙げることができる。このような晶析溶剤は、通常、粗結晶100重量部に対して、20～1000重量部、好ましくは、100～500重量部の範囲で加えることによって、目的とする多核体ポリフェノール化合物を高純度に晶析させることができる。

【0026】

【発明の効果】本発明による新規な4核体ポリフェノール化合物は、ビシクロヘキシル骨格のそれぞれのシクロヘキサン環に一つずつのフェノール構造が結合されてなる対称的な構造を有し、親油性の高いビシクロヘキシル構造と共に、多くのフェノール性水酸基と多くの芳香核を有しており、例えば、前述した2,2-ジシクロヘキシルプロパン骨格を有する4核体ポリフェノール化合物に比べて、2つのシクロヘキサン環の間にプロピレン基をもたず、それ故に、その分だけ、自由体積が小さく、水のような小さい分子の侵入を受け入れないので、耐水性にすぐれた硬化物を与えることができる。

【0027】更に、本発明による4核体ポリフェノール化合物は、これを原料として用いて、種々の反応、例えば、フェノール性芳香環に対する置換反応や水添反応、フェノール水酸基に対する反応等を行なうことによって、種々の誘導体とすることができる。

【0028】先ず、フェノール性芳香環に対する置換反応によって誘導体を得る具体例としては、例えば、本発明による4核体ポリフェノール化合物にイソブテン等のオレフィン類、アルコール類、カルボニル化合物、ハロゲン化アルキル等を酸又は塩基触媒の存在下にアルキル化反応させることによって、種々のアルキル置換誘導体

ユミット反応によれば、カルボキシル置換4核体ポリフェノール化合物を得ることができる。硝酸-酢酸等のニトロ化剤を反応させれば、ニトロ置換4核体ポリフェノール化合物を得ることができる。ホルムアルデヒドによってメチロール化反応させれば、メチロール基を有する4核体ポリフェノール化合物を得ることができる。アルカリ性水溶液中、無水酢酸によってアセチル化すれば、アセチル置換4核体ポリフェノール化合物を、また、アルカリ性水溶液中、クロロホルムによってホルミル化すれば、アルデヒド置換4核体ポリフェノール化合物を得ることができる。ハロゲン化試剤によってハロゲン化すれば、ハロゲン置換4核体ポリフェノール化合物を得ることができ、ジアゾニウム塩を反応させれば、アゾ置換4核体ポリフェノール化合物を得ることができる。ホルムアルデヒドと第2級アミンとを反応させれば、アミノメチル置換4核体ポリフェノール化合物を得ることができる。亜硝酸との反応によれば、ニトロソ置換4核体ポリフェノール化合物を得ることができる。酸又はアルカリ触媒の存在下、他のフェノール類と反応させることによって、ノボラック樹脂を得ることができる。

【0030】次に、フェノール性水酸基に対する反応によって誘導体を得る具体例としては、例えば、フェノール性水酸基にハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリル、エピクロロヒドリン等を反応させることによって、それぞれ対応する4核体ポリフェノールエーテル化合物を得ることができる。

【0031】特に、フェノール性水酸基をトートキシカルボニルメチルエーテルとするには、本発明による4核体ポリフェノール化合物を適当な溶媒に溶解させた後、得られた溶液にクロロ酢酸トートシルと炭酸カリウムを加え、攪拌下に加熱することによって得ることができる。また、本発明による4核体ポリフェノール化合物を適当な溶媒に溶解させ、エピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルは、エポキシ樹脂として利用することができる。このようなグリシジルエーテルに更にアクリル酸やメタクリル酸を反応させれば、エポキシ(メタ)アクリレートを得ることもできる。フェノール性水酸基に酸無水物、酸塩化物等を反応させることによって、4核体ポリフェノールエステルを得ることができる。特に、フェノール水酸基に、例えば、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホンクロライドを反応させれば、4核体ポリフェノール化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを得ることができる。

【0032】上記以外にも、本発明による4核体ポリフェノール化合物を、例えば、加圧下、気相反応によ

(5)

特開2000-34248

7

8

るが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

(4,4',4'',4'''-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)ビスシクロヘキサシルの合成) 反応器にフェノール55.8g、オクチルメルカプタン1.94g及び水2.25gを仕込み、攪拌下、これに乾燥塩化水素ガスを吹き込みながら、室温にて、4,4'-ビスシクロヘキサノン19.4gとフェノール19.4gの混合物を50分で滴下した。この滴下を開始して10分後、結晶の析出がみられたので、反応混合物にトルエン50gを加えて、反応を続けた。反応開始から1時間で反応を終了させた。

【0034】反応器に窒素ガスを吹き込んで、塩化水素ガスを反応器から除いた後、反応混合物にトルエン45gを加え、攪拌しながら、50℃で7.5%リン酸を加えて、pHを5～6に調整した。この後、トルエン250gとテトラヒドロフラン200gとを加え、結晶を溶解させた後、水28gで水洗し、分液して、析出した結晶を室温で濾過し、乾燥して、目的物(純度93.3%)を得た。

\*【0035】融点: 358.9℃

赤外線吸収スペクトル( $\text{cm}^{-1}$ ):

水酸基: 3507

ベンゼン環: 1611.4～1510.2

シクロヘキサノン環: 1450

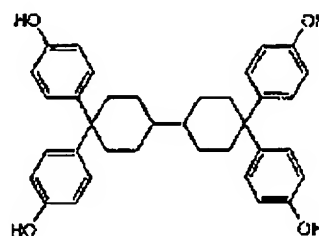
マス・スペクトル:

$M^+ = 534$

プロトンNMRスペクトル:

【0036】

10 【化6】



【0037】

【表1】

\*20

端 属	$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数
	0.97～2.29	m	16
	2.66	s	2
-OH	9.01	s	4
	6.47～7.15	d	16

#### 【0038】実施例2

(4,4',4'',4'''-テトラ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスシクロヘキサシルの合成) 反応器にo-クレゾール33.5g、オクチルメルカプタン0.94g及びトルエン137.8gを仕込み、攪拌下、これに乾燥塩化水素ガスを吹き込みながら、室温にて、4,4'-ビスシクロヘキサノン9.7gとo-クレゾール9.7gとトルエン9.7g

5%リン酸を加えて、pHを5～6に調整して、析出した結晶を室温で濾過し、粗結晶を得た。この粗結晶にトルエン250gとテトラヒドロフラン200gとを加え、結晶を溶解させた後、水28gで水洗し、分液して、析出した結晶を室温で濾過し、乾燥して、目的物(純度82.2%)を得た。

【0040】融点: 304.3℃

(6)

特開2000-34248

10

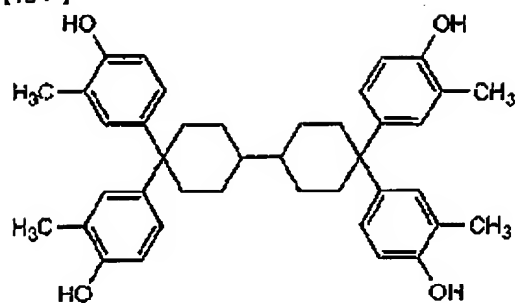
9

 $M^* = 590$ 

プロトンNMRスペクトル:

【0041】

【化7】



10

\*

帰 属	$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数
	0.96~1.61	m	16
-CH <sub>3</sub>	2.01~2.07	s	12
	2.64	s	2
-OH	8.80~8.89	s	4
	6.47~6.92	d	12

## 【0043】実施例3

(4,4',4'',4'''-テトラ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスシクロヘキシルの合成) 反応器に2,6-キシレノール60g、オクチルメルカプタン0.6g、メタノール3g及び4,4'-ビスシクロヘキサノン6.36gを仕込み、攪拌下、40~45℃でこれに乾燥塩化水素ガスを吹き込みながら、1時間、反応を行なった。反応終了後、反応混合物を中和し、トルエン60gとメタノール30gを加え、析出した結晶を濾過して、粗結晶を得た。

【0044】得られた粗結晶をアセトンに溶解させ、水を加え、再結晶することによって、目的物(純度98.7%)を得た。

シクロヘキサノン: 1450

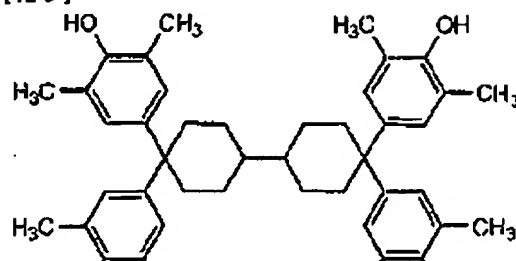
マス・スペクトル:

 $M^* = 647$ 

プロトンNMRスペクトル:

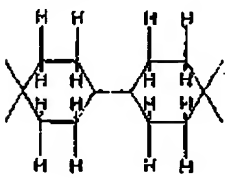
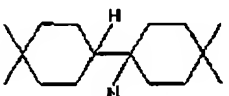
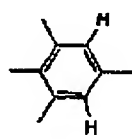
【0046】

【化8】



(7)

特開2000-34248

11		12
帰 属	$\delta$ (ppm)	シグナル    プロトン数
	0.93~1.62	m            16
-CH <sub>3</sub>	2.04~2.11	s            24
	2.71	s            2
-OH	7.80	s            4
	6.67~6.83	s            8

フロンページの続き

(72)発明者 江川 健志  
 和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化  
 学工業株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4HG06 AA01 AB03 AB46 AB76 AB92  
 FC22 FCS2 FE13  
 4JG36 AA01 DB06 DB10 JA07 JA09